

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-170163

(43)Date of publication of application : 03.09.1985

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
H01M 10/40

(21)Application number : 59-024165

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1984

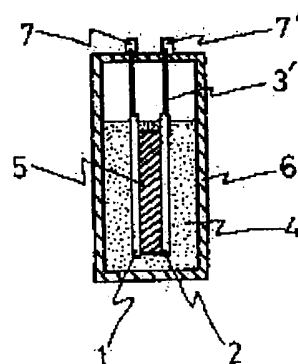
(72)Inventor : YADA SHIZUKUNI

(54) ORGANIC ELECTROLYTE CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain storage cells possessing a high performance by using electrodes of a specific insoluble and infusible base having a polyacetylene group skeleton structure and using an electrolyte of non-proton organic solvent solution of a compound which can produce ions that allow doping the electrodes by electrolysis.

CONSTITUTION: A product heat treated from aromatic group condensed polymer composed of carbon, hydrogen, and oxygen having the atomic ratio in hydrogen atoms/carbon atoms of 0.05~0.5, and is an insoluble and infusible base having a polyacetylene skeleton structure in specific surface area value of 600m²/g in BET method is made as a positive plate 1 and/or a negative plate 2; and a non- proton organic solvent solution of a compound which is possible to produce ions that allow doping said electrodes by electrolysis is made as an electrolyte 4. By this construction, a storage cell possessing the following advantages can be obtained: being high in electromotive force, in charge efficiency and energy efficiency when charging and discharging, and in energy density and power density per weight; having long service life; allowing to make the size small and thin; and reducing the cost.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-24024

⑬ Int. Cl.³H 01 M 4/60
10/40

識別記号

Z

庁内整理番号

8222-5H
8939-5H

⑭公告 平成3年(1991)4月2日

発明の数 1 (全9頁)

⑮発明の名称 有機電解質電池

⑯特 願 昭59-24165

⑰公 開 昭60-170163

⑱出 願 昭59(1984)2月10日

⑲昭60(1985)9月3日

⑳発 明 者 矢 田 静 邦 兵庫県加古郡播磨町宮西54番地
㉑出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号
㉒代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名
審 査 官 浅 見 節 子
㉓参 考 文 献 特開 昭58-209864 (JP, A) 特開 昭58-38465 (JP, A)

1

2

㉔特許請求の範囲

1 炭素、水素および酸素からなる芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、水素原子/炭素原子の原子比が0.05~0.5であり、且つBET法による比表面積値が600 cm^2/g 以上であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を正極及び/又は負極とし、電解により該電極にドーピング可能なイオンを生成し得る化合物の非プロトン性有機溶媒溶液を電解液とすることを特徴とする有機電解質電池。

2 芳香族系縮合ポリマーがフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物である特許請求の範囲第1項に記載の有機電解質電池。

3 水素原子/炭素原子の原子比が0.1~0.35である特許請求の範囲第1~2項の何れかに記載の有機電解質電池。

4 正極がポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体、負極がアルカリ金属又はアルカリ金属の合金である特許請求の範囲第1~3項の何れかに記載の有機電解質電池。

5 アルカリ金属がリチウムである特許請求の範囲第4項に記載の有機電解質電池。

6 ドーピング可能なイオンを生成し得る化合物が、LiI, NaI, NH_4I , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , KPF_6 , NaPF_6 , $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NAsF}_6$, $(n-\text{C}_4\text{H}_9)\text{NPF}_6$, 又は LiHF_2 である特許請求の範囲第1~5項の何れか

に記載の有機電解質電池。

7 非プロトン性有機溶媒が、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン又は塩化メチレンである特許請求の範囲第1~6項の何れかに記載の有機電解質電池。

8 ポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体がフィルム、板、多孔板、繊維、布、不織布又はこれらの複合体形態のものである特許請求の範囲第1~7項の何れかに記載の有機電解質電池。

発明の詳細な説明

本発明は電気伝導性有機高分子系材料に電子供与性物質又は電子受溶性物質をドーピングしたものを電極活物質とする有機電解質電池に関する。

近年、電子機器の小型化、薄形化或は軽量化は目覚ましく、それに伴い電源となる電池の小型化、薄形化、軽量化の要望が大きい。小型で性能のよい電池として現在酸化銀電池が多用されており、又薄形化された乾電池や、小型軽量の高性能電池としてリチウム電池が開発され実用化されている。しかし、これらの電池は1次電池であるため充放電を繰り返して長時間使用することはできない。一方、高性能な2次電池としてニッケル・カドミウム電池が実用されているが、小型化、薄

形化、軽量化という点で未だ不満足である。

又、大容量の2次電池として従来より鉛蓄電池が種々の産業分野で用いられているが、この電池の最大の欠点は重いことである。これは電極として過酸化鉛及び鉛を用いているため宿命的なものである。近年、電気自動車用電池として該電池の軽量化及び性能改善が試みられたが、実用化する迄には至らなかった。しかし蓄電池として大容量で且つ軽量の2次電池に対する要望は強いものがある。

上記の通り、現在実用されている電池は夫々一長一短があり、それぞれ用途に応じて使い分けられているが、何れにしても電池の小型化、薄形化或は軽量化に対するニーズは大きいものがある。このようなニーズに即応する電池として、近時、有機半導体である薄膜状ポリアセチレンに電子供与性物質又は電子受容性物質をドーピングしたものを電極活物質として用いた電池が開発されている。この電池は2次電池として高性能で且つ薄形化、軽量化の可能性を有しているが、次に述べる様な大きな欠点がある。即ち、有機半導体であるポリアセチレンが極めて不安定な物質であり、空気中の酸素により容易に酸化を受け、又熱により変質することである。従つて電池製造は不活性ガス雰囲気で行わなければならない、又ポリアセチレンを電極に適した形状に加工する際にも制約を受ける。

通常、2次電池に要求される条件は、起電圧が高いこと、充放電の電荷効率及びエネルギー効率が大きいこと、重量当りのエネルギー密度及びパワー密度が大きいこと、寿命が長いこと、メンテナンスフリーであること、安価であること等々である。本発明の目的は高性能を有する2次電池を提供するにある。他の目的は起電圧が高く、充放電の電荷効率及びエネルギー効率が大きく、且つ重量当りのエネルギー密度及びパワー密度が高い2次電池を提供するにある。他の目的は寿命が長く、メンテナンスフリーである2次電池を提供するにある。他の目的は小型化或は薄形化が容易な2次電池を提供するにある。更に他の目的は製造が容易で安価な2次電池を提供するにある。

上述の目的は炭素、水素および酸素からなる芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、水素原子/炭素原子の原子比が0.05~0.5であり、且つ

BET法による比表面積値が600 m^2/g 以上であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を正極及び/又は負極とし、電解により該電極にドーピング可能なイオンを生成し得る化合物の非プロトン性有機溶媒溶液を電解液とすることを特徴とする有機電解質電池によつて達成される。

本発明において使用されるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体は炭素、水素および酸素からなる芳香族系縮合ポリマーを非酸化性雰囲気中で水素原子/炭素原子の原子比が0.05~0.5であり、BET法による比表面積値が600 m^2/g 以上になるように420~800 $^{\circ}\text{C}$ の温度まで加熱、熱処理することにより製造することができる。

炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーとしては、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒドとの縮合物が好適であり、かかる芳香族化合物の具体例として、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類が挙げられ、これらの他例えばメチレンビスフェノール類、ヒドロキシビフェニル類やヒドロキシナフタレン類も適用可能である。そしてこれらの化合物中、実用的にはフェノール類、殊にフェノールが好適である。

また、本発明に使用するアルデヒドとしてはアセトアルデヒド、その他のアルデヒドも使用可能であるが就中ホルムアルデヒドが好適である。

更に、芳香族系縮合ポリマーとしてはフルフラム又はフルフリールアルコールから得られるフラン樹脂、前記フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒドとの縮合共重合物、或はこれらの混合物が挙げられる。

本発明に係る水素原子/炭素原子の原子比が0.05~0.5で、且つBET法による比表面積値が600 m^2/g 以上のポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体の製造方法の一例を示すと以下の通りである。

先ず、前記した芳香族系縮合ポリマーに塩化亜鉛、リン酸ナトリウム、水酸化カリウムあるいは硫化カリウム等の無機物を混入する。混入方法としては芳香族系縮合ポリマーをメタノール、アセトン或は水等の溶媒に溶解させた後、上記した無機物を添加し、充分に混合すればよい。又、芳香族系縮合ポリマーがノボラックのように溶解性のものであれば、加熱状態で混合してもよい。芳

香族系縮合ポリマーと前記した無機物の混合比は混合するポリマーと無機物の種類によって異なるが、芳香族系縮合ポリマー／無機物＝100／5～100／300の範囲が好ましい。

次に該混合物をフィルム状、板状、繊維状、布状又はそれらの複合体に硬化成形するが、成形方法は当然のことながら目的物の形態により異なり例えば繊維状体であれば紡糸することにより、又フィルム状体ではアプリケーションにより、又板状体であれば金型によりプレス成形すればよい。又成形物の硬化方法としては50～180℃の温度で2～60分加熱するか、あるいは硬化剤と触媒の存在下、50～150℃の温度で2～90分加熱することにより、硬化が可能である。

引き続き上記成形体を非酸化性雰囲気中で420～800℃温度まで加熱すると、水素原子／炭素原子の原子比が0.05～0.5好ましくは0.1～0.35の本発明のポリアセン系骨格構造を有した不溶不融性基体を得ることができる。熱処理の昇温条件は使用する芳香族系縮合ポリマーの種類、硬化処理の程度あるいはその形状によって多少相違するが、一般には室温から300℃程度の温度までは比較的大きな昇温速度例えば100℃／時間で、また300℃以上の温度となると、該芳香族系縮合ポリマーが熱分解を開始し、水蒸気 (H₂O)、水素、メタン、一酸化炭素の如きガスが発生し始めるため、十分に遅い速度で昇温せしめるのが有利である。例えば非多孔質の成形体では該成形体の厚みをh(mm)とすると80/h²℃／時間以下の昇温速度とすることにより、生成する不溶不融性基体の水素原子／炭素原子の比を制御することが容易となり、また電気伝導度、比表面積値あるいはその他の機械的性質等を安定化せしめることも容易となる。

このようにして熱処理したポリアセン系骨格構造を有した基体を50～100℃の温水にて十分に洗浄し、該基体中に残存している塩化亜鉛、リン酸ナトリウム等の無機物を除去し、乾燥する。

上記した方法によって得られた水素原子／炭素原子の原子比が0.05～0.5のポリアセン系骨格構造を有した不溶不融性基体はBET法による比表面積値が600m²/g以上であり、後に示すように電気化学的方法により、電解質イオンをスムーズに出し入れできる構造を有しているものである。

又該基体はX線回折 (CuK α 線) においてメインピークの位置が (水素原子／炭素原子の比が0.05～0.5のすべての領域において)、2 θ の値で22°以下に観測される。この事実は、本発明の基体を構成する平面状ポリアセン系分子の平均面間隔が非常に広いことを表わしている。このためにBET法による比表面積値が600m²/g以上という大きな値となつていると考える。

電極として使用する本発明の不溶不融性基体の形状は目的とする電池の性能、大きさ、形状等により任意に選択することができるが、通常フィルム状、紙状、繊維状、不織布状、布状、板状或は多孔板状が好適である。目的に応じて電極に用いる不溶不融性基体の形状を任意に選択できるとは本発明のひとつの特長であり、従来公知の電気伝導性有機高分子材料、例えばポリアセチレンやポリ-P-フェニレンでは得られないものである。又、該ポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体の水素原子／炭素原子の原子比は0.05～0.5、好ましくは0.1～0.35の範囲であるが、原子比が0.05未満の場合には不溶不融性基体を使用して2次電池を構成した時、充放電の電荷効率に若干問題が生じ、エネルギー密度が低下し、一方原子比が0.5を越えると、充放電時の電荷効率が悪くなる。

又、該ポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体のBET法による比表面積値は600m²/g以上が好ましい。600m²/g未満の場合には例えば該基体を電極として使用した2次電池の充電時における、充電電圧を高くする必要が生じるため、エネルギー効率等が低下し、又電解液等の劣化を誘う。

電極として使用する本発明の水素原子／炭素原子の原子比が0.05～0.5であり、かつBET法による比表面積値が600m²/g以上のポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体 (以下不溶不融性基体と略記する) の電気伝導度は、上記原子比の値によって大きく異なっているが例えばH/C＝0.05の場合には約10⁻¹Ω⁻¹cm⁻¹であり、又H/C＝0.5の場合には約10⁻¹⁰Ω⁻¹cm⁻¹以下であり、電解質によるイオンが少量ドーピングされると大巾に増大するため電極として問題は生じない。

又、上記不溶不融性基体はBET法による比表面積値が600m²/g以上と大きな値を有するため、

酸素ガス等が侵入し、劣化し易いと考えられるが、現実には空气中に長時間放置しても、電気伝導度等の物性に变化はなく、酸化安定性に優れているものである。

電解液に用いられ、電極にドーピング可能なイオンを生成し得る化合物としてはアルカリ金属又はテトラアルキルアンモニウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、6フッ化磷酸塩、6フッ化砒酸塩、4弗化朋素酸塩等が挙げられ、具体的にはLiI, NaI, NH₄I, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, KPF₆, NaPF₆, (n - C₄H₉)₄NClO₄, (n - C₄H₉)₄NAsF₆, (n - C₄H₉)₄NPF₆及びLiHF₂等がある。

前記化合物を溶解する非プロトン性有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン及びこれらの混合物が挙げられるが、電解質として用いる前記化合物の溶解性、電池性能等を考慮して選択することが重要である。

電解液中の前記化合物の濃度は電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/l以上であることが最も好ましく、通常0.2~1.5モル/lの範囲とすると好ましい結果が得られる。

本発明の電池はポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を正極又は/及び負極とし、ドーピングを非プロトン性有機溶媒に溶解したものを電解質とするものであるが、その電池作用は電極として用いる不溶不融性基体へのドーピング剤の電気化学的ドーピングと電気化学的アンドーピングを利用するものである。即ち、エネルギーが不溶不融性基体へのドーピング剤の電気化学的ドーピングにより蓄えられるか、或は外部に放出され電気化学的アンドーピングにより電気エネルギーとして外部に取出されるか、或は内部に蓄えられる。

本発明に係る電池は2つのタイプに分けられる。第1のタイプは正極及び負極の両極に不溶不融性基体を用いる電池であり、第2のタイプは正極に不溶不融性基体を用い、負極にアルカリ金属又はその合金からなる電極を用いる電池である。そして適用するアルカリ金属の具体例としては例

えばセシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、リチウム等が挙げられ、これらのうちリチウムが最も好ましい。

電池内に配置される不溶不融性基体からなる電極の形状、大きさは、目的とする電池により、適宜に選択すればよいが電池反応は電極表面上の電気化学的反応であるため電極は可能な限り、表面積を大きくするのが有利である。又、該不溶不融性基体から電池外部に電流を取出するための集電体としては、該不溶不融性基体或はドーピング剤でドーピングした不溶不融性基体を用いてもよいが、ドーピング剤及び電解液に対し耐食性のある他の導電性物質、例えば炭素、白金、ニッケル、ステンレス等を用いることもできる。

次に図面により本発明の実施態様の1例を説明する。第1図は本発明に係る電池の説明図である。同図に於いて、1は正極、2は負極、3は集電体、4は電解液、5はセパレーター、6は電池ケース、7は外部端子を表わす。

まず、本発明に係る電池の第1のタイプ、即ち正極及び負極の両極に不溶不融性基体を用いる電池について説明する。正極1はフィルム状、布状、或は板状の形状を有する不溶不融性基体であり、ドーピング剤がドーピングされていても、未ドーピングもよい。負極2はフィルム状、布状、或は板状の形状を有する不溶不融性基体であり、ドーピング剤がドーピングされていても、未ドーピングでもよい。電池を組み立てた後、外部電源より電圧を印加して、ドーピング剤をドーピングする。例えば両極共に未ドーピング不溶不融性基体を用いた場合、電池の組み立て後の電池の起電圧は0Vであり、外部電源により電圧を印加して、両極にドーピング剤をドーピングすることにより電池は起電力を有するようになる。集電体3は各電極から外部に電流を取り出したり、電気化学的ドーピング、即ち充電するために電流を供給するものであり、前述した方法により各電極及び外部端子7に電圧降下を生じないように接続されている。電解液4は、非プロトン性有機溶媒に正負両極にドーピング可能なイオンを生成し得る化合物が溶解されている。電解液は通常液状であるが、漏液を防止するためゲル状又は固体状にして用いることもできる。セパレーター5は、正負両極の接触を阻止すること及び電解液を保持することを

目的として配置され電解液、ドーピング剤、アルカリ金属等の電極活物質に対し耐久性のある連続気孔を有する電子伝導性のない多孔体が好適であり、通常ガラス繊維、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなる布、不織布、多孔体等が用いられる。セパレーターの厚さは電池の内部抵抗を小さくするため薄い方が好ましいが、電解液の保持量、流通性、強度等を勘案して決定される。正負両極及びセパレーターは、電池ケース6内に実用上問題が生じない様に固定される。電極の形状、

大きさ等は、目的とする電池の形状、性能により適宜決定すればよい。例えば薄形電池を製造するには電極はフィルム状又は布状が好適であり、大容量電池を製造するにはフィルム状、布状、板状等の電極を多数正負両極を交互に積層することにより達成できる。

次に、本発明に係る電池の第2のタイプ、即ち正極1に不溶不融性基体を用い、負極2にアルカリ金属又はその合金を用いる場合について説明する。第1図は正極1は不溶不融性基体、負極2はアルカリ金属あるいはその合金である。そしてこの第2のタイプの場合、ドーピング機構、即ち電池の作動機構は更に次の2つに大別される。その1は、不溶不融性基体に電子受容性ドーピング剤がドーピングされるのが充電に対応し、アンドーピングされるのが放電に対応する機構を備えた電池である。例えば電極として未ドーピング不溶不融性基体及びリチウムを電解液として LiClO_4 1モル/l プロピレンカーボネート溶液を用いた場合、電池組み立て後の起動力は2.5~3.0Vである。次に外部電源により電圧を印加して ClO_4^- イオンを該不溶不融性基体にドーピングすると、起電力は3.5~4.5Vとなる。その2は、不溶不融性基体に電子供与性ドーピング剤をドーピングするのが放電に対応し、アンドーピングするのが充電に対応する機構の電池である。例えば上記した電池構成では電池組み立て後の起電圧は2.5~3.0Vであり、外部に電流を放出することにより、不溶不融性基体にリチウムイオンをドーピングすると起動力は1.0~2.5Vとなるが、外部電源により電圧を印加し、リチウムイオンをアンドーピングすると再び起電力は2.5~3.0Vとなる。

ドーピング又はアンドーピングは一定電流下でも一定電圧下でも、また電流及び電圧の変化する

条件下のいずれで行ってもよいが、不溶不融性基体はドーピングされるドーピング剤の量は、不溶不融性基体の炭素原子1個に対するドーピングされるイオン数を百分率で換算して0.5~20%が好ましい。

本発明の不溶不融性基体を電極として用いる電池は充放電を繰返し動作することのできる2次電池であり、その起電圧は電池の構成によつて異なるが前記第1のタイプでは1.0~3.5V、第2のタイプでその1の機構を利用する場合には3.5~4.5Vであり、又第2のタイプでその2の機構を利用する場合には2.5~3.0Vである。又本発明の電池は特に重量当りのエネルギー密度が大きく、適量のドーピングを行えば100~350WH/kgの値を有している。又パワー密度については、電池の構成により差はあるが、鉛蓄電池よりはるかに大きなパワー密度を備えている。更に本発明の不溶不融性基体は極めて安定な物質であるため、本発明の電池は繰返し充放電ができ、長時間にわたつて電池性能の低下しない電池である。

本発明に係る電池は、従来公知の有機半導体より耐酸化性、耐熱性及び成形性に優れたポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を電極とし、該電極に電子供与性又は電子受容性物質をドーピングしたものを電極活物質とし、電解により電極にドーピング可能なイオンを生成する化合物を非プロトン性有機溶媒に溶解したものを電解液とする電池であり、小型化、薄形化、軽量化が可能で且つ高容量、高出力で長寿命の高性能電池である。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

レゾール型フェノール樹脂(約65%濃度の水溶液)/水/塩化亜鉛を重量比で10/2/5の割合で混合した溶液をガラス板上に流し、アプリケーションを用いて引き伸ばした。その後、約30分間風乾した後、ガラス板に付着させたまま約100℃の温度で20分間硬化反応を行つた。その後、上記樹脂フィルムをガラス板より取りはずし、約200μm厚のフィルムを得た。この樹脂フィルムをシリコニット電気炉中に入れ、窒素気流中で第1表に示す所定温度まで約40℃/時間の昇温速度で熱処理した。このフィルム状の熱処理物を、100℃

11

の温水にて、約5時間洗浄し、フィルム中に残存している塩化亜鉛を除去した。洗浄後、60℃の温度で3時間減圧乾燥して、不溶不融性のフィルム状基体を得た。

得られたフィルム状基体をケイ光X線分析にかけたところ、Znは0.01重量%（対基体）以下であり、又Clは0.5重量%以下であり、塩化亜鉛は基体中にほとんど残存していない事が判明した。

又該基体をX線回折したところ2θで20～22°の所にメインピークが存在し、又41～46°の範囲に小さなピークが認められ、該基体がポリアセン系骨格構造を有していることが確認された。次に該基体の元素分析、電気伝導度及びBET法による比表面積値の測定を行つた。これらの結果をまとめて第1表に示す。

次に充分に脱水したプロピレンカーボネートにLiClO₄を溶解させて、約1.0モル/lの溶液を調製した。そしてリチウム金属を負極とし、上記した溶液を電解液とし、フィルム状基体を正極とし第1図に示す様な電池を作成した。集電体としては白金メッシュを用い、セパレーターとしてはガラス繊維からなるフェルトを用いた。

第 1 表

No.	熱処理温度 (℃)	水素/炭素 (原子比)	基体の電気伝導度 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	BET法による比表面積値 (m^2/g)	電池組み立て後の開路電圧 (V)	ドーピング後の開路電圧 (V)	電荷効率 (%)
1	400	0.55	10^{-12} 以下	650	2.6	3.7	25
2	450	0.43	10^{-10}	830	2.7	3.7	75
3	500	0.28	10^{-5}	870	2.8	3.8	86
4	550	0.22	10^{-4}	970	2.9	3.9	96
5	670	0.15	10^{-2}	850	3.0	4.0	87
6	740	0.07	10^{-1}	820	3.0	4.1	82

上表から水素原子/炭素原子の原子比が0.5を越える基体（No.1）の場合には、ドーピング量に対するアンドーピングの量が少なく、電荷効率が低いことがわかる。

実施例 2

フェノール系繊維よりなる平織クロス（日本カインール社、商品名カインール 目付200g/㎡）を40重量%のレゾール型フェノール樹脂のメタノール溶液に浸漬し、マングルにて搾液し、レゾー

12

* 本実施例は前記本発明における第2タイプのその1の機構を利用する電池である。即ち、電子受容性ドーピング剤であるClO₄⁻イオンを不溶不融性基体にドーピングするのが充電に相当し、アンドーピングするのが放電に相当する。又、ドーピング量は基体中の炭素原子1個当りのドーピングされるイオンの数で表わすこととしたが、本発明ではドーピングされるイオンの数はドーピング時に回路に流れた電流値より求めたものである。

そして、上記構成の電池の組み終った直後の電圧を第1表に示す。次に該電池に外部より電圧を印加して、1時間当りのドーピング量が1%となる様に一定電流でClO₄⁻を不溶不融性基体に3.5時間ドーピングした。ドーピング終了後の開路電圧を第1表に示す。次に1時間当りのアンドーピング量が1%となる様に、一定電流を回路に流し、ClO₄⁻イオンのアンドーピングを行い、開路電圧が電池組み立て直後の電圧になるまで継続した。この試験におけるドーピング量に対するアンドーピングの量を電荷効率として併せて第1表に示す。

*

ル型フェノール樹脂を付着せしめ、室温にて24時間乾燥することにより、フェノール系繊維とレゾール型フェノール樹脂の重量割合が1:1のプリプレグを作つた。このプリプレグ1枚を150℃に加熱した積層板用加圧成形機により150kg/㎠の圧力下で30分間硬化し、厚み250μmの板を得た。この板を窒素雰囲気下で300℃までは700℃/時間、更に300℃から600℃までは10℃/時間で昇温し、熱処理を行つた。この未ドーピング板状体は

水素原子／炭素原子の原子比が0.31であり、又X線回折によればメインピークが 2θ で 22.5° にあり、又 $41\sim 46^\circ$ 付近に他のピークが認められたポリアセン系骨格構造を有していると判断された。又該熱処理体を粉末にして、BET法によつて比表面積値を測定したところ、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

上記熱処理物からなる厚み約 $200\mu\text{m}$ の板状体（比較基体）と実施例1に示した水素原子／炭素原子の原子比が0.28であるNa 3の基体（本発明基体）とを用い、実施例1に示したのと同様の方法にて充放電テストを行つた。

本発明基体である実施例1のNa 3の基体を正極として用いた電池は組み立て直後2.8Vの電圧を示した。電池に1時間当りドーピング量が1%となる様に外部電源により電圧を印加して ClO_4^- イオンを基体に約6時間ドーピングした。この時の開路電圧は3.9Vであつた。又1時間当りのアンドーピング量が1%である様に ClO_4^- イオンをアンドーピングし、充電したところ約5時間後に開路電圧は2.8Vとなつたため、放電を中止した。この電池のエネルギー密度は約 250 WH/kg であつた。ここで、ドーピングされた不溶不融性基体と消費されたリチウム金属の和を基準重量とした。次に、本実施例で上記した方法にて作成し $450\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積値をもつ熱処理体（比較基体）を正極として用いた電池は組み立て直後2.8Vの電圧を示した。該電池に同様にして充電を試みた。充電速度を1時間当りのドーピング量が1%となるように一定電流充電を約6時間行い、次にアンドーピングによる放電テストを行つた。放電電流を1時間当りのアンドーピング量が1%となるようにすると、電圧降下が激しいため、1時間当り0.2%となるようにしてテストしたが、やはり電圧降下が激しく、電荷効率を求めることは出来なかつた。

実施例 3

レゾール型フェノール樹脂（約65%濃度の水溶液）／水／塩化亜鉛を重量比で10／2／7の割合で混合した溶液を用いて、実施例1と同様にして硬化樹脂フィルムを得、該樹脂フィルムを窒素気流中で 670°C まで熱処理し、不溶不融性基体を得た。この不溶不融性基体の水素原子／炭素原子の原子比は0.12あり、又BET法による比表面積値は $1050\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

不溶不融性基体からなるフィルム（約30mg）を正極とし、 LiClO_4 の1.0モル／ ℓ プロピレンカーボネートの溶液を電解液とし、リチウム金属を負極として電池を構成した。

5 電池に外部電源により、約4.5Vの電圧を印加して ClO_4^- イオンを基体にドーピングすることによつて充電した。電圧を印加直後約50mAの電流が観測されたが、時間が経過するに従つて電流値は減少し約20分後には約2mAとなつた。この時点で充電を中止して、電池に約0.03Wのモーターを接続して放電した。モーターは高速で回転し始め、約10分後に停止した。その間の電流値は、放電開始直後20mAを越す電流が流れ数秒後に約12mAとなり、そのまま約10分間流れ続けた。

10 モーターが停止した後、再び外部電源により4.5Vの電圧を印加して20分間充電し、その後、モーターを接続して、再び放電を行つた。充電時の電流変化、放電時の電流変化、モーターの回転状態及び回転時間は上記した値とほぼ同じであつた。この充放電テストを10回繰り返したが、ほとんど充放電特性に変化はなく、モーターは同様に回転した。

実施例 4

テトロヒドロフランに $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ を溶解させ、約0.3モル／ ℓ の溶液を調製した。この溶液を電解液として、また正極及び負極に実施例1で用いた水素原子／炭素原子の原子比が0.22であるNa 4の基体を用いて電池を構成し充放電テストを行つた。

30 電池を組んだ直後の開路電圧は0Vであつた。次に外部電源より電圧を印加して正極に ClO_4^- イオンを、負極に $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ イオンをドーピングすることによつて充電した。充電速度は、1時間当りのドーピング量が1%となる様に約2時間行つた。この時の開路電圧は約1.8Vであつた。次に充電時とほぼ同速度で ClO_4^- イオン及び $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ イオンのアンドーピングを行うことによつて放電した。約1.5時間後に開路電圧は0ボルトとなつた。

40 実施例 5

充分に脱水したプロピレンカーボネートにLiIを溶解させ、約0.1モル／ ℓ の溶液とした。次に正極及び負極に実施例1で用いた水素原子／炭素原子の原子比が0.28であるNa 3の不溶不融性基体

を用い、また電解液として上記した溶液を用いて電池を作成した。

電池を作成した直後の開路電圧は0Vであった。次に外部電源より電圧を印加して正極にヨウ素イオンを、負極にリチウムイオンをドーピングすることによって充電した。充電速度は、1時間当りのドーピング量が0.5%となる様に約1.5時間行った。この時点での電池の開路電圧は1.1Vであった。次にヨウ素イオン及びリチウムイオンをアンドーピングする事により放電した。放電速度は充電速度の約1/2で行ったところ、約2時間後、開路電圧は0Vとなった。

実施例 6

実施例1で使用した水素原子/炭素原子の原子比が0.15であるNo.5の基体を用いて、不溶不融性基体/LiClO₄ 1.0モル/ℓプロピレンカーボネート/リチウムの構成で電池を作成した。その直後の開路電圧は3.0Vであった。次に放電速度が1時間当りのドーピング量が0.5%となる様にし、回路に一定電流を流して、リチウムイオンを不溶不融性基体にドーピングすることにより、放電した。約6時間後に開路電圧は1.9Vとなった。次に外部電源より電圧を印加して、充電速度が1時間当たり約1%となる様にリチウムイオンを不溶不融性基体よりアンドーピングすることにより、充電を行った。約2.5時間後に開路電圧は2.8Vとなった。

実施例 7

(1) レゾール型フェノール樹脂(約65%濃度の水溶液)/水/塩化亜鉛を重量比で下記第2表に示す割合で混合したNo.1~No.4の各溶液をそれぞれガラス板状に流し、アプリケーターを用い引き伸ばした。その後、約30分間風乾した後、100℃の温度で20分間硬化した。

第 2 表

No.	フェノール樹脂(65%)/ 水/塩化亜鉛
1	10/2/5
2	15/2/5
3	20/2/5
4	100/2/5

得られた4種の樹脂フィルムをそれぞれガラス板より取りはずし、約200μm厚のフィルムを得た。この樹脂フィルムをそれぞれシリコンヒート電気炉に入れ、N₂気流中で550℃まで40℃/hourの昇温速度で熱処理した。このフィルム状の熱処理物をそれぞれ100℃の温水にて5時間洗浄し、フィルム状の熱処理物中に残存している塩化亜鉛を除去し、No.1~No.4の不溶不融性のフィルム状基体を得た。

(2) 得られたNo.1~No.4の不溶不融性のフィルム状基体について、実施例1におけると同様に元素分析を行って水素/炭素(原子比)、基体の電気伝導度及びBET法による比表面積の測定を行った。これらの結果を下記第3表に示す。

実施例1におけると同様に、十分に脱水したプロピレンカーボネートにLiClO₄を溶解させて、約1.0モル/ℓの溶液を調製した。そして、リチウム金属を負極とし、上記した溶液を電解液とし、フィルム状基体を正極とし、集電体として白金メッシュを用い、セパレーターとしてはガラス繊維からなるフェルトを用いて、第1図に示す様な電池を作成した。

次に、実施例1におけると同様に、上記構成の電池の組み終った直後の電圧を第3表に示す。次に該電池に外部より電圧を印加して、1時間当りのドーピング量が1%となる様に一定電流でClO₄⁻イオンを不溶不融性基体に3.5時間ドーピングした。ドーピング終了後の開路電圧を第3表に示す。次に1時間当りのアンドーピング量が1%となる様に、一定電流を回路に流し、ClO₄⁻イオンにアンドーピングを行い、開路電圧が電池組み立て直後の電圧になるまで継続した。この試験におけるドーピング量に対するアンドーピングの量を電荷効率として併せて第3表に示す。

第 3 表

No.	水素／炭素 (原子比)	基体の電気 伝導度 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	BET 法 に よる比表 面積値 (m^2/g)	電池組立 後の開路 電圧 (V)	ドーピン グ後の開 路電圧 (V)	電荷 効率 (%)
1	0.22	10^{-4}	970	2.9	3.9	96
2	0.22	10^{-4}	750	2.9	3.9	82
3	0.23	10^{-4}	630	2.9	3.8	70
4	0.25	10^{-4}	520	2.8	3.7	23

次に、第3表のNo. 1において用いた不溶不融性のフィルム状基体を室温、60℃、120℃の空气中でそれぞれ250時間放置した後、水素／炭素（原子比）、電気伝導度（ $\Omega^{-1} \text{cm}$ 重量%）、重量及び電池性能（電荷効率）を測定した。その結果を第4表に示す。第4表において○印は試験前と比べて変化がなかったことを示す。

第 4 表

	室温	60℃	120℃
水素／炭素(原子比)	○	○	○
電気伝導度	○	○	○
重量	○	○	2%増加
電池性能(電荷効率)	○	○	○

第3表のBET法による比表面積値（ m^2/g ）に示されているようにNo. 4の不溶不融のフィルム状基体のBET法による比表面積値は520 m^2/g であつて、本発明で特定する600 m^2/g 以上の水準に達しないので、参考例であり、第2表及び第3表のNo. 1～No. 3が本発明の実施例を示す。

第3表に示すとおり、本発明で用いるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体の熱処理条件がほぼ同等の場合、該基体のBET法による比表面積が600 m^2/g 以上となると電荷効率が顕著に向上することが認められる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る電池の基本構成を示す説明図であり、1は正極、2は負極、3、3'は集電体、4は電解液、5はセパレーター、6は電池ケース、7、7'は外部端子を表わす。

